

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000492

International filing date: 17 January 2005 (17.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-024905
Filing date: 30 January 2004 (30.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2005/000492

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 月 3 0 日

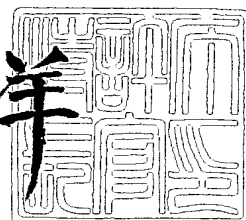
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 2 4 9 0 5
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 2 4 9 0 5]

出 願 人
Applicant(s): 日 本 ゼ オ ン 株 式 会 社

2 0 0 5 年 2 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 5 1 1 9

【書類名】 特許願
【整理番号】 2003-305
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08J 5/18
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 澤口 太一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 南 幸治
【特許出願人】
 【識別番号】 000229117
 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社
 【代表者】 古河 直純
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 033684
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

脂環構造含有重合体とヒンダードアミン化合物と離型剤とを含有し、
離型剤の溶解度パラメータ (s 1) と脂環構造含有重合体の溶解度パラメータ (s 2) が
、
 $1.0 \geq |s 1 - s 2| \geq 0.8$ [(MP a)^{0.5}] の関係にある樹脂組成物。

【請求項 2】

脂環構造含有重合体が、芳香族ビニル単量体単位の割合が 50 重量%以上である芳香族ビ
ニル重合体を水素化したものである請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

脂環構造含有重合体が、脂環構造含有重合体中の全炭素-炭素結合数に対する炭素-炭素
二重結合数の割合が 0.15%以下である請求項 1 又は 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

ヒンダードアミン化合物が、(1) 分子量が 1,500~100,000 の範囲にあり、
かつ (2) 5 重量%のクロホルム溶液の、10mm 光路セルで測定した波長 400nm
の光線透過率が 90%以上のものである請求項 1 乃至 3 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

離型剤が脂肪酸アミド系離型剤である請求項 1 乃至 4 記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

波長 400nm、光路長 3mm の光線透過率が 88%以上である請求項 1 乃至 5 記載の樹
脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 5 記載の樹脂組成物を成形して成る成形体。

【書類名】明細書

【発明の名称】樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は樹脂組成物及びそれを成形してなる成形体に関し、更に詳しくは、脂環構造含有重合体とヒンダードアミン化合物と離型剤とを含有する樹脂組成物及びそれを成形してなる成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

透明性に優れた樹脂である脂環構造含有重合体は、光記録媒体、光学レンズ、プリズム、導光板などの光学部品の製造に供されている。しかしながら、脂環構造含有重合体単独では、耐光性、耐熱着色性、離型性などが不十分な場合もあり、これらを改善するため、脂環構造含有重合体への各種添加剤の添加が試みられている。

耐光性を改善した樹脂組成物として、特許文献1には、(1)エチレンと環状オレフィンのランダム共重合体又は環状オレフィンの開環(共)重合体と、(2)ヒンダードアミン系化合物、及び(3)多価アルコール脂肪族エステル等の滑剤からなる樹脂組成物が開示されており、特許文献2には、(1)ノルボルネン系樹脂と、(2)ヒンダードアミン系耐光安定剤と、(3)多価アルコールの部分エーテル又はエステル化合物等の滑剤からなる樹脂組成物が開示されており、特許文献3には、(1)ビニル脂環式炭化水素重合体と、(2)ヒンダードアミン系光安定剤と、(3)滑剤からなる樹脂組成物が開示されている。

耐熱着色性を改善した樹脂組成物として、特許文献4には、(1)脂環構造含有重合体と、(2)ヒンダードアミン系光安定剤と、(3)多価アルコールの部分エーテル又はエステル化合物からなる樹脂組成物が開示されている。

又、離型性を改善した樹脂組成物として、特許文献5には、(1)ノルボルネン系重合体と、(2)ヒンダードアミン系耐候安定剤と、(3)多価アルコールの部分エーテル又はエステル化合物等の滑剤からなる樹脂組成物が開示されている。

【特許文献1】特開平7-216152号公報

【特許文献2】特開平9-268250号公報

【特許文献3】特開2003-276047号公報

【特許文献4】特開2001-139756号公報

【特許文献5】特開平9-241484号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

発振波長の短い半導体レーザー(波長350nm~530nmの青色レーザー)や発光ダイオード(LED)を光記録媒体や照明などに用いられるようになってきているが、このような短波長発光体周辺で安定的に用いられるレンズ、回折格子、プリズムが求められてきている。

しかしながら、特許文献1~5に記載の樹脂組成物は、成形の際の離型性が不十分で生産性が低かったり、該樹脂組成物を成形してなる成形体は、黄色味を帯びていたり、通常の光に対する耐光性はあってもレーザー等の短波長光を照射すると成形体が白濁したりすることがあった。

従って、本発明の課題は、離型性、無色透明性、及び耐レーザー性の優れた樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは、上記課題を解決すべく、脂環構造含有重合体とヒンダードアミン化合物と離型剤とを含有する樹脂組成物の組成について鋭意検討した結果、離型剤の溶解度パラメータ(s1)と脂環構造含有重合体の溶解度パラメータ(s2)が特定の関係にある脂

環構造含有重合体と離型剤を用いると上記課題を解決できることを見出し、この知見によって本発明を完成するに至った。

かくして、本発明によれば、

脂環構造含有重合体とヒンダードアミン化合物と離型剤とを含有し、
離型剤の溶解度パラメータ (s1) と脂環構造含有重合体の溶解度パラメータ (s2) が、
 $10 \geq |s1 - s2| \geq 0.8 \text{ [(MPa)}^{0.5}]$ の関係にある樹脂組成物が提供される。

本発明の樹脂組成物においては、脂環構造含有重合体が、芳香族ビニル単量体単位の割合が50重量%以上である芳香族ビニル重合体を水素化したものであるか、又は／及び脂環構造含有重合体中の全炭素－炭素結合数に対する炭素－炭素二重結合数の割合が0.15%以下であると好ましく、ヒンダードアミン化合物が、(1) 分子量が1,500～1,000,000の範囲にあり、かつ(2) 5重量%のクロロホルム溶液の、10mm光路セルで測定した波長400nmの光線透過率が90%以上のものであるとより好ましく、離型剤が脂肪酸アミド系離型剤であると更に好ましく、波長400nm、光路長3mmの光線透過率が88%以上であると特に好ましい。

又、本発明の樹脂組成物を成形して成る成形体が提供される。

【発明の効果】

【0005】

本発明の樹脂組成物は、成形時の離型性に優れ、量産性が高い。更に、本発明の樹脂組成物は無色透明性及び耐レーザー性に優れているので、半導体封止、光半導体封止などの封止材、光学レンズ、光ファイバー、光ディスクなど光学材料として、特に青色レーザーを使用する分野において好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明の樹脂組成物は、脂環構造含有重合体とヒンダードアミン化合物と離型剤を含有してなる。

【0007】

本発明に用いる脂環構造含有重合体は、主鎖及び／又は側鎖に脂環式構造を有するものであり、機械強度、耐熱性などの観点から、主鎖に脂環式構造を含有するものが好ましい。

重合体の脂環式構造としては、飽和環状炭化水素（シクロアルカン）構造、不飽和環状炭化水素（シクロアルケン）構造などが挙げられる。脂環式構造を構成する炭素原子数には、格別な制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲であるときに、機械強度、耐熱性、及び成形性の特性が高度にバランスされ、好適である。脂環構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、好ましくは50重量%以上、更に好ましくは70重量%以上、特に好ましくは90重量%以上である。

【0008】

脂環構造含有重合体としては、ノルボルネン系重合体、単環シクロアルケンの付加重合体、ビニルシクロアルカンの重合体などが挙げられる。

ノルボルネン系重合体としては、ノルボルネン系単量体と必要に応じてこれと共重合可能な単量体との開環（共）重合体；ノルボルネン系単量体と必要に応じてこれと共重合可能な単量体との付加（共）重合体；及びこれらの水素化物などが挙げられる。

単環シクロアルケンの付加重合体としては、単環シクロアルケン単量体と必要に応じてこれと共重合可能な単量体との付加（共）重合体、又は脂環式共役ジエン単量体と必要に応じてこれと共重合可能な単量体との付加（共）重合体を必要に応じてそれらの不飽和結合部分を水素化したものなどが挙げられる。

ビニルシクロアルカンの重合体としては、ビニルシクロアルカンと必要に応じてこれと共重合可能な単量体との（共）重合体；ビニルシクロアルケンと必要に応じてこれと共重

合可能な他の単量体（但し、ビニルシクロアルカンを除く）との（共）重合体の不飽和結合部分の水素化物；芳香族ビニル単量体と必要に応じてこれと共重合可能な単量体との（共）重合体の芳香環及びオレフィン性不飽和結合部分の水素化物；などが挙げられる。

これらの中で、ノルボルネン系単量体の開環（共）重合体及びその水素化物、ビニルシクロアルカンの重合体が好ましく、芳香族ビニル単量体と必要に応じてこれと共重合可能な単量体との（共）重合体の芳香環及びオレフィン性不飽和結合部分の水素化物がより好ましく、芳香族ビニル単量体単位の割合が50重量%以上である芳香族ビニル重合体を水素化したものが特に好ましい。

【0009】

なお、本発明において、ノルボルネン系単量体、単環シクロアルケン、脂環式共役ジエン、ビニルシクロアルカン及びビニルシクロアルケンを「脂環構造含有単量体」と称することがある。

【0010】

脂環構造含有単量体としては、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）及びその誘導体、トリシクロ〔4. 3. 0. 1². 5〕デカ-3, 7-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）、トリシクロ〔4. 3. 0. 1². 5〕デカ-3-エン、トリシクロ〔4. 4. 0. 1². 5〕ウンデカ-3, 7-ジエン、トリシクロ〔4. 4. 0. 1². 5〕ウンデカ-3, 8-ジエン、トリシクロ〔4. 4. 0. 1². 5〕ウンデカ-3-エン、テトラシクロ〔7. 4. 0. 1¹⁰. 1³. 0². 7〕トリデカ-2, 4, 6-11-テトラエン（別名：1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン）、テトラシクロ〔8. 4. 0. 1¹¹. 1⁴. 0². 8〕テトラデカ-3, 5, 7, 12-11-テトラエン（別名：1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセン）、テトラシクロ〔4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰〕ドデカ-3-エン（慣用名：テトラシクロドデセン）及びその誘導体などのノルボルネン系単量体；

【0011】

シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテンなどの単環シクロアルケン；

シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの脂環式共役ジエン；

ビニルシクロペンテン、2-メチル-4-ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセンなどのビニルシクロアルケン；

ビニルシクロペンタン、2-メチル-4-ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロオクタンなどのビニルシクロアルカン；などが挙げられる。

【0012】

芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ビニルトルエンなどが挙げられる。

上記脂環構造含有単量体及び芳香族ビニル単量体は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせても用いることができる。

【0013】

脂環構造含有単量体または芳香族ビニル単量体と付加重合可能な単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテンなどの鎖状オレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン、1, 3-ブタジエン、2-メチル1, 3-ブタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどの共役ジエン等が挙げられる。これらの単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用できる。

【0014】

前記脂環構造含有重合体は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシル基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、酸無水物基などの極性基を含有していてもよい。

【0015】

脂環構造含有単量体や芳香族ビニル単量体の重合方法、及び得られた脂環構造含有重合体への必要に応じて行われる水素添加の方法に格別な制限はなく、公知の方法に従って行なうことができる。

【0016】

上記ノルボルネン系単量体の開環（共）重合反応は、開環重合触媒を用い、通常、溶媒中で温度 $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $0\sim 5\text{ MPa}$ で行なうことができる。

開環重合触媒としては、ルテニウム、パラジウム、オスミウム、白金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩又はアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒、あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物又はアセチルアセトン化合物と、助触媒の有機アルミニウム化合物とからなる触媒等が挙げられる。

【0017】

ノルボルネン系単量体及び単環シクロアルケン、又はこれらと共重合可能な単量体との付加（共）重合反応は、付加重合触媒を用いて通常、温度 $-50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $0\sim 5\text{ MPa}$ で行なうことができる。

付加重合触媒としては、チタン、ジルコニウム、又はバナジウム化合物と助触媒の有機アルミニウム化合物とからなる触媒等が挙げられる。

【0018】

芳香族ビニル単量体、ビニルシクロアルケン又はビニルシクロアルカンの重合反応は、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの公知の方法のいずれでもよいが、カチオン重合では重合体の分子量が小さくなり、ラジカル重合では分子量分布が広がって成形体の機械的強度が低下する傾向があるので、アニオン重合が好ましい。また、懸濁重合、溶液重合、塊状重合等のいずれでもよい。

【0019】

芳香族ビニル単量体、ビニルシクロアルケン又はビニルシクロアルカンのアニオン重合反応は、有機溶媒中で重合触媒を用いて通常 $-70\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50\sim 120^{\circ}\text{C}$ の反応温度で、通常 $0.01\sim 20$ 時間、好ましくは $0.1\sim 10$ 時間の反応時間で行なうことができる。

重合触媒としては、 n -ブチルリチウム、1,4-ジリチオブタンなどの有機アルカリ金属等が挙げられ、ジブチルエーテル、トリエチルアミンなどのルイス塩基を添加すると、分子量分布の狭い重合体を得られるので、機械的強度や耐熱性の確保などの点で好ましい。

前記有機溶媒としては、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類等が挙げられる。

有機溶媒の使用量は、単量体濃度が、 $1\sim 40$ 重量%になる量であると好ましく、 $10\sim 30$ 重量%になる量であるとより好ましい。

重合体は、ランダム又はブロック共重合体のいずれでも良いが、ランダム共重合体であると好ましい。

又、重合体は、アイソタクチック、シンジオタクチック及びアタクチックのいずれでも良い。

【0020】

脂環式共役ジエンの重合は、例えば特開平6-136057号公報や特開平7-258318号公報に記載された公知の方法によって行なうことができる。

【0021】

脂環構造含有重合体の重合転化率は、 95 重量%以上であると好ましく、 97 重量%以上であるとより好ましく、 99 重量%以上であると特に好ましい。重合転化率が高いと、放出有機物量の少ない成形体を得られるので好ましい。

本発明において、重合転化率は、用いた単量体の重量から未反応の単量体の重量を引い

た値を、用いた単量体の重量で除した値である。

【0022】

脂環構造含有重合体は、重合反応後に、環や主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合を水素化することができる。

脂環構造含有重合体は、該重合体中の全炭素-炭素結合数に対する炭素-炭素二重結合数の割合が、0.15%以下であると好ましく、0.07%以下であるとより好ましく、0.02%以下であると特に好ましい。炭素-炭素二重結合数の割合が少ないと、放出有機物量の少ない成形体を得られるので好ましい。

【0023】

水素化反応は、水素化する重合体の種類により、水素化触媒の使用量、反応温度、水素分圧、反応時間及び反応溶液濃度を適宜に最適な範囲に設定することができる。

水素化触媒としては、特に限定されないが、ニッケル、コバルトなどの金属化合物と有機アルミニウムや有機リチウムと組み合わせてなる均一系触媒が好ましい。

また、前記水素化触媒には、必要に応じて活性炭、ケイソウ土、マグネシアなどの担体を用いることができる。

水素化触媒の使用量としては重合体100重量部当たり0.01~50重量部、反応温度としては25~300℃、水素分圧としては0.5~10MPa、反応時間としては0.5~20時間であることが好ましい。

【0024】

水素化された脂環構造含有重合体は、水素化反応溶液を濾過して水素添加触媒を濾別した溶液から溶媒などを除去することによって得ることができる。

【0025】

溶媒などを除去する方法としては、凝固法や直接乾燥法などが挙げられる。

凝固法は、重合体溶液を重合体の貧溶媒と混合することにより、重合体を析出させる方法である。析出した小塊状の重合体（クラム）を固液分離し、該重合体を加熱乾燥して溶媒を除去する。

貧溶媒としては、たとえばエチルアルコール、n-プロピルアルコールもしくはイソプロピルアルコールなどのアルコール類；アセトンもしくはメチルエチルケトンなどのケトン類；酢酸エチルもしくは酢酸ブチルなどのエステル類などの極性溶媒を挙げることができる。

直接乾燥法は、重合体溶液を減圧下で加熱して溶媒を除去する方法であり、遠心薄膜連続蒸発乾燥機、掻面熱交換型連続反応器型乾燥機、高粘度リアクタ装置などの公知の装置を用いて行なうことができる。真空度や温度はその装置によって適宜選択することができる。

【0026】

脂環構造含有重合体の揮発成分含有量は、0.5重量%以下であると好ましい。揮発成分含有量がこの範囲であると、放出水分量や放出有機物量のような揮発成分の少ない成形体を得られるので好ましい。

本発明において、揮発成分含有量とは、示差熱重量測定装置（セイコー・インスツルメンツ社製、「TG/DTA200」）を用いて、30℃から350℃まで10℃/分で加熱したときに揮発する成分の量である。

揮発成分の低減方法としては、特に限定されないが、前述した凝固法や直接乾燥法によって重合体溶液から溶媒と同時に他の放出水分量や放出有機物を除去する方法の他、スチームストリッピング法、減圧ストリッピング法、窒素ストリッピング法などによる方法等が挙げられる。中でも、凝固法と直接乾燥法は生産性に優れているので好ましい。

【0027】

脂環構造含有重合体は、凝固や直接乾燥により溶媒を除去した後、更に減圧下で加熱して乾燥すると、放出水分量及び放出有機物量のより少ない成形体を得られるので好ましい。

乾燥の際の圧力としては、10kPa以下であると好ましく、3kPa以下であるとよ

り好ましい。

加熱温度としては、260℃以上であると好ましく、280℃以上であるとより好ましい。

【0028】

脂環構造含有重合体のガラス転移温度（以下、 T_g ということがある。ブロック共重合体で T_g が2個以上あるものは高い値の方を指す。）は、60～200℃の範囲であると好ましく、70～180℃の範囲であるとより好ましく、90～160℃の範囲であると特に好ましい。 T_g がこの範囲にあると、耐熱性、加工性の点で好ましい。

本発明において T_g は示差走査熱量計を用いて測定した値である。

【0029】

脂環構造含有重合体の重量平均分子量（ M_w ）は、特に制限されないが、重合体がブロック共重合体である場合には、重量平均分子量（ M_w ）が50,000～300,000の範囲であると好ましく、55,000～200,000の範囲であるとより好ましく、60,000～150,000の範囲であると特に好ましい。また、重合体がランダム共重合体あるいは単独重合体である場合には、重量平均分子量（ M_w ）が5,000～500,000の範囲であると好ましく、10,000～200,000の範囲であるとより好ましい。 M_w がこの範囲にあると、機械的強度が高く、成形時間を短くすることができるので重合体の熱分解が起こりづらく有機物放出量が少なくなるので好ましい。

【0030】

脂環構造含有重合体の分子量分布（ M_w/M_n ）（重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比）は、1～2の範囲であると好ましく、1～1.5の範囲であるとより好ましく、1～1.2の範囲であると特に好ましい。 M_w/M_n がこの範囲にあると、機械強度と耐熱性が高度にバランスされるので好ましい。

【0031】

本発明に用いられるヒンダードアミン化合物は、窒素原子に隣接する炭素原子に置換基が結合したピペリジン環を含有するものである。

【0032】

ヒンダードアミン化合物は、窒素原子に隣接する2つの炭素原子の双方にそれぞれ置換基が結合したピペリジン環を複数含有するものであると好ましい。又、窒素原子に隣接する炭素原子に結合する置換基として、メチル基、エチル基などのアルキル基を有するものが好ましく、双方の炭素原子のそれぞれにメチル基が結合しているものがより好ましい。

【0033】

ヒンダードアミン化合物としては、N, N', N'', N'''-テトラキス-（4, 6-ビス（ブチル-（N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル）アミノ）-トリアジン-2-イル）-4, 7-ジアザデカン-1, 10-アミン、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジンとN, N-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）ブチルアミンとの重縮合物、ポリ〔{6-（1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル）アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ}ヘキサメチレン {（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ}〕、1, 6-ヘキサンジアミン-N, N'-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）とモルフォリン-2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの重縮合物、ポリ〔（6-モルフォリノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル）〔（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ〕-ヘキサメチレン〔（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ〕などのピペリジン環がトリアジン骨格を介して複数結合した高分子量ヒンダードアミン化合物；

【0034】

コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと3, 9-ビス（2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカンとの混合エステ

ル化物などの、ピペリジン環がエステル結合を介して結合した高分子量ヒンダードアミン化合物等が挙げられる。

これらのうち、特に好適なヒンダードアミン化合物は、ポリ〔 $\{6-(1, 1, 3, 3\text{-テトラメチルブチル})\text{アミノ}-1, 3, 5\text{-トリアジン}-2, 4\text{-ジイル}\} \{ (2, 2, 6, 6\text{-テトラメチル}-4\text{-ピペリジル})\text{イミノ}\} \text{ヘキサメチレン} \{ (2, 2, 6, 6\text{-テトラメチル}-4\text{-ピペリジル})\text{イミノ}\} \}$ 〕である。

【0035】

ヒンダードアミン化合物は、同一の化学式や名称で表されるものであっても、光線透過率が異なったり、重合体である場合には数平均分子量などが異なったり、それが持つ特性が大幅に異なる場合がある。

【0036】

ヒンダードアミン化合物の分子量は、特に限定されないが、 $1, 500 \sim 100, 000$ であると好ましく、 $1, 500 \sim 10, 000$ の範囲であるとより好ましく、 $1, 500 \sim 5, 000$ の範囲であると特に好ましい。

本発明において、重合体からなるヒンダードアミン化合物の分子量は、テトラヒドロフランを溶媒として用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ法により測定した数平均分子量である。

ヒンダードアミン化合物の分子量は、触媒、反応温度、反応時間により調整することができる。

【0037】

また、ヒンダードアミン化合物の光線透過率は、 90% 以上であると好ましい。

本発明において、光線透過率は、 5 重量%のクロロホルム溶液、 10 mm 光路セルで測定した波長 400 nm の光線透過率である。

ヒンダードアミン化合物の光線透過率は、純度を上げることなどにより高めることができる。

【0038】

ヒンダードアミン化合物の光線透過率と分子量とが、この範囲内にあると、青色レーザー光に対する透明性が安定するので好ましい。

例えば市販されている分子量が 2000 以上のポリ〔 $\{6-(1, 1, 3, 3\text{-テトラメチルブチル})\text{アミノ}-1, 3, 5\text{-トリアジン}-2, 4\text{-ジイル}\} \{ (2, 2, 6, 6\text{-テトラメチル}-4\text{-ピペリジル})\text{イミノ}\} \text{ヘキサメチレン} \{ (2, 2, 6, 6\text{-テトラメチル}-4\text{-ピペリジル})\text{イミノ}\} \}$ 〕には、光線透過率が 90% 未満のものと、 95% のものとがあり、光線透過率が高いものが好ましい。

【0039】

ヒンダードアミン化合物の量は、脂環構造含有重合体 100 重量部に対して、 $0.01 \sim 5$ 重量部の範囲にあると好ましく、 $0.03 \sim 2$ 重量部の範囲にあるとより好ましく、 $0.05 \sim 1$ 重量部の範囲にあると特に好ましい。

【0040】

本発明に用いられる離型剤は、該離型剤の溶解度パラメータ (s_1) が、基材の脂環構造含有重合体の溶解度パラメータ (s_2) と $1.0 \geq |s_1 - s_2| \geq 0.8$ [(MPa) $^{0.5}$] の関係にある。

中でも s_1 と s_2 の関係が、 $1.0 \geq |s_1 - s_2| \geq 1$ の範囲にあると好ましく、 $5 \geq |s_1 - s_2| \geq 1.2$ の範囲にあるとより好ましい。 $|s_1 - s_2|$ が 0.8 より小さいと離型性が悪く、 $|s_1 - s_2|$ が 1.0 より大きいと、基材の脂環構造含有重合体との相溶性が低下し、ブリードアウトや、白濁などの原因になる。

本発明において、離型剤の溶解度パラメータ (s_1) 及び脂環構造含有重合体の溶解度パラメータ (s_2) は、以下の参考文献1に記載の「Hoyの推算法」を用いて求めた値である。

離型剤の s_1 は式(1)で求めたHoyの式中の溶解度パラメータ δt の値であり、脂環構造含有重合体の s_2 は、式(2)で求めたHoyの式中の溶解度パラメータ δt の値

である。

$$\delta t = (F_t + 277) / V \quad (1)$$

$$\delta t = (F_t + 277 / n) / V \quad (2)$$

F_t はモル引力関数、 V はモル体積であり、 n は高分子の有効鎖セグメントあたりの繰り返しユニット数である。

(参考文献1) Polymer Hand Book 4th Edition, Van Kervern. 214, "Properties of Polymers"; Method of Hoy

【0041】

離型剤としては、パラフィン類、ナフテン類、芳香族類、低分子ポリエチレンワックス、低分子ポリプロピレンワックス、低分子ポリスチレンワックスまたはそれらの酸化物や、カルボン酸、水酸基、エステル基などの変性物等、炭化水素系離型剤；ラウリン酸、ミスチリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、ヒドロキシステアリン酸、エルカ酸、オレイン酸、ヤシ脂肪酸、フタル酸、アジピン酸、トリメリット酸、ヒドロキシヘプタデカン酸、ヒドロキシオクタデカン酸、ヒドロキシエイコサン酸、ヒドロキシドコサン酸、ヒドロキシヘキサコサン酸、ヒドロキシトリアコンタン酸などの脂肪酸系離型剤；グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、トリグリセロール、ジペンタエリスリトール、エチレングリコール、ステアリルアルコール、1, 6, 7-トリヒドロキシ-2, 2-ジ（ヒドロキシメチル）-4-オキソヘプタン、ソルビタン、ソルビトール、ポリオキシエチレンソルビタン、ポリオキシエチレンソルビトール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、2-メチル-1, 6, 7-トリヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-4-オキソヘプタン、1, 5, 6-トリヒドロキシ-3-オキソヘキサン、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、オクタデカノール、デシルテトラデカノール、ヘキサコサノール、トリアコンタノール、1, 2-ヘキサデカンジオール、2, 3-ヘプタデカンジオール、1, 3-オクタデカンジオール、1, 2-デシルテトラデカンジオールなどのアルコール系離型剤；グリセリンステアレート、ブチルステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、12-ヒドロキシステアリン酸ステアリルアルコール、ペンタエリスリトール-テトラ-12-ヒドロキシステアレート、エチレングリコール-ジ-12-ヒドロキシステアレート、プロピレングリコール-ジ-12-ヒドロキシステアレート等、前記脂肪酸とアルコール系化合物の縮合体である脂肪族エステル系離型剤；ステアリン酸アマイド、 n -オレイルステアリン酸アマイド、 n -ステアリルステアリン酸アマイド、エチレンビスステアリン酸アマイド、エチレンビスオレイルステアリン酸アマイド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アマイド、 N -ステアリルステアリン酸アマイド、 N -オレイルステアリン酸アマイドなど、前記脂肪酸とアンモニアやエチレンジアミンなどとの縮合体である脂肪酸アマイド系離型剤；ステアリン酸カルシウムなど金属と前記脂肪酸との金属塩である脂肪酸金属石鹸系離型剤；シリコン系離型剤等が挙げられる。

【0042】

離型剤の5%重量減少温度は、250℃以上であると好ましく、280℃以上であるとより好ましく、300℃以上であると特に好ましい。

本発明において、5%重量減少温度は、示差熱重量測定装置（セイコー・インスツルメンツ社製、TG/DTA200）を用いて、窒素雰囲気下10℃/分の昇温条件で測定した値である。

5%重量減少温度がこの範囲にあると、金型へのガスとしての付着や、ブリードやフラッシュなどのために成形品の外観不良が少なくなるので好ましい。

【0043】

離型剤の分子量は、400～10,000の範囲であると好ましく、500～5,000の範囲であるとより好ましい。

分子量がこの範囲であると、基材の脂環構造含有重合体への配合が容易であり、金型へのガスとしての付着や、ブリードやフラッシュなどのために成形品の外観不良が少なくなるので好ましい。

【0044】

離型剤は、基材である脂環構造含有重合体の溶解度パラメータとの相対比較が重要となるため、離型剤の選定には制限がないが、炭化水素系；脂肪酸エステル系；として、パラフィンワックス、ステアリルステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、グリセリントリステアレート、N-ステアリルステアリン酸アמיד、N-オレイルステアリン酸アמיד、エチレンビスステアリン酸アמיד、ヘキサメチレンビスベヘン酸アמיד、エチレンビスオレイン酸アמיד等の脂肪酸アמיד系離型剤；等が、揮発性が少ないので好ましい。

中でも、配合量が少なくてもよく、ブリードアウトによる金型汚れが抑制され、成形体の白濁が抑制され、青色レーザーに対する耐性効果が高い点で、脂肪酸アמיד系離型剤がより好ましく、エチレンビスステアリン酸アמיד、ヘキサメチレンビスベヘン酸アמידが、特に好ましい。

【0045】

離型剤の量は、発明の効果を損なわない範囲であれば格別な制限はないが、脂環構造含有重合体100重量部に対し、0.01～5重量部の範囲にあると好ましく、0.03～3重量部の範囲にあるとより好ましく、0.05～2重量部の範囲にあると特に好ましい。離型剤の割合がこの範囲にあると、離型性が改善され、ブリードアウトによる金型汚れが抑制され、更に成形体の白濁が抑制されるので好ましい。

【0046】

離型剤の色調は、発明の効果を損なわない範囲であれば格別な制限はないが、配合後の3mm厚成形体の波長400nmの光線透過率が88%以上となるものであると好ましく、89%以上となるものであるとより好ましく、90%以上となるものであると特に好ましい。

光線透過率がこの範囲であると、例えば本発明の樹脂組成物を発振波長の短い半導体レーザー（波長350nm～530nmの青色レーザー）や短波長光源LED等用の光学レンズ、回折格子、プリズム等に用いた場合に、光線透過性の点や、透過不良によるアブレーションによる変色、変形などが発生などが起きずらいので好ましい。

【0047】

本発明の樹脂組成物には、発明の効果を損なわない範囲で、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体の主鎖水素化物（＝スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体〔SEBS〕）や、スチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体の主鎖水素化物（＝スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体〔SEPS〕）などの他の重合体成分を添加することができる。このような他の重合体成分を添加すると高温高湿下において白濁しにくくなるので好ましい。

このような他の重合体成分の金属含量は、50ppm以下であることが好ましく、30ppm以下であることが特に好ましい。

他の重合体成分の量は、脂環構造含有重合体100重量部に対して0.5～70重量部の範囲であると好ましく、0.1～50重量部の範囲であるとより好ましい。

【0048】

本発明の樹脂組成物には、機械的性質を向上させる目的で、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、金属フレーク、ガラスビーズ、ワラストナイト、ロックファイバー、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、マイカ、ガラスフレーク、ミルドファイバー、カオリン、硫酸バリウム、黒鉛、二硫化モリブデン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛ウイスキー、チタン酸カリウムウイスキーなどの充填材を、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。

【0049】

更に、本発明の樹脂組成物には、発明の効果を損なわない範囲で、公知の他の酸化防止剤、難燃剤、抗菌剤、木粉、カップリング剤、可塑剤、着色剤、滑剤、シリコンオイル、発泡剤、界面活性剤、前記以外の離型剤などの添加剤を配合することもできる。

【0050】

本発明の樹脂組成物を製造する方法としては、脂環構造含有重合体、ヒンダードアミン化合物、離型剤、及び必要に応じて添加する添加剤等とを混練りすることによりペレット状の樹脂組成物を得る方法；適当な溶媒中で脂環構造含有重合体、ヒンダードアミン化合物、離型剤、及び必要に応じて添加する添加剤等を混合し、溶媒を除去することにより樹脂組成物を得る方法等が挙げられる。

【0051】

混練は、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、フィードルーダーなどの溶融混練機等を用いることができる。

混練り温度は、200～400℃の範囲であると好ましく、240～350℃の範囲であるとより好ましい。

また、混練りするに際しては、各成分を一括添加して混練りしても、数回に分けて添加しながら混練りしてもよい。

【0052】

本発明の樹脂組成物は、離型性、無色透明性、及び耐レーザー性に優れている。

中でも、波長400nm、光路長3mmの光線透過率が88%以上である樹脂組成物は、成形体の耐レーザー性の点で好ましい。

【0053】

本発明の樹脂組成物は、公知の成形手段、例えば射出成形法、圧縮成形法、押出成形法などを用いて成形体にすることができる。成形体の形状は用途に応じて適宜選択できる。

【0054】

成形条件は、特に制限はないが、たとえば、成形時の樹脂温度は通常200℃～400℃、好ましくは210℃～350℃で行われる。また金型を使用する場合の金型温度 t_0

(℃)は、使用する脂環構造含有重合体のガラス転移温度を t_1 (℃)とすると、通常、室温 $< t_0 < (t_1 + 15)$ ℃、好ましくは $(t_1 - 30) < t_0 < (t_1 + 10)$ ℃、より好ましくは $(t_1 - 20) < t_0 < (t_1 + 5)$ ℃で行われる。(ただし、 $(t_1 - 30) < \text{室温}$ 、あるいは $(t_1 - 20) < \text{室温}$ である場合は、室温 $< t_0$ とする。)成形時の樹脂温度、金型温度がこの範囲であると、離型性の点で好ましい。

【0055】

また、本発明の樹脂組成物から作製された成形体の表面には、無機化合物、シランカップリング剤などの有機シリコン化合物、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、シリコン樹脂などからなるハードコート層を形成することができる。

ハードコート層を形成すると、成形体の耐熱性、光学特性、耐薬品性、耐摩耗性及び耐水性などを向上させることができる。

ハードコート層の形成方法としては、熱硬化法、紫外線硬化法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの公知の方法を挙げることができる。

【0056】

本発明の樹脂組成物は、各種成形体に用いられ、その用途は特に制限はないが、離型性、無色透明性、耐レーザー性に優れているので、例えば回折格子；ピックアップ対物レンズ、コリメータレンズ、カメラ用撮像レンズ、望遠鏡レンズ、レーザービーム用 $f\theta$ レンズなどのレンズ類；光学式ビデオディスク、オーディオディスク、文書ファイルディスク、メモリディスクなどの光ディスク類；OHPフィルム等の光学フィルムなどの光学材料；フォトインタラプター、フォトカプラー、LEDランプ等の光半導体封止材；ICカードなどのICメモリーの封止材；液晶表示装置用の位相差板；光拡散板；導光板；偏光板保護膜；集光シート；光ファイバー；などに使用できる。

特に、ピックアップレンズやレーザービーム用 $f\theta$ レンズなどのレンズ類；光学ビデオ

ディスク、メモリディスクなどの光ディスク類；のような青色レーザーを用いる装置に使用される透明な成形体や、ミラーや反射デバイス、または表面装飾などの光学成形体などに好適に使用できる。

【実施例】

【0057】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって制限されるものではない。尚、以下において「部」は質量基準である。

【0058】

(参考例1：ビニルシクロアルカン系重合体の合成)

窒素置換したステンレス製耐圧容器に、スチレン76.8部とイソプレン3.2部を添加して混合攪拌し混合モノマーを調製した。次いで、窒素置換した電磁攪拌装置を備えたステンレス鋼製オートクレーブに、脱水シクロヘキサン320部、混合モノマー4部及びジブチルエーテル0.1部を仕込み、50℃で攪拌しながらn-ブチルリチウムのヘキサン溶液(濃度15%)0.454部を添加して重合を開始し、重合させた。重合開始から0.5時間経過(この時点での重合転化率は約96%であった)後、混合モノマー76部を1時間かけて連続的に添加した。混合モノマーの添加終了(この時点での重合転化率は約95%であった)から0.5時間経過後、イソプロピルアルコール0.1部を添加して反応を停止させ、スチレン-イソプレンランダム共重合体が溶解した重合反応溶液を得た。

【0059】

次いで、上記重合反応溶液400部に、安定化ニッケル水素化触媒E22U(日揮化学工業社製；60%ニッケル担持シリカーアルミナ担体)3部を添加混合し混合液を得、それを電熱加熱装置と電磁攪拌装置を備えたステンレス鋼製オートクレーブに仕込んだ。該オートクレーブに水素ガスを供給し、攪拌しながら、オートクレーブ内を160℃、4.5MPaを保つようにして6時間水素化反応を行った。水素化反応終了後、ラジオライト#800を濾過床として備える加圧濾過器(石川島播磨重工社製、フンダフィルター)を使用して、圧力0.25MPaで加圧濾過して、脂環構造含有重合体を含む無色透明な溶液を得た。重合体中の全炭素-炭素結合数に対する炭素-炭素二重結合数の割合は0.02%以下であった。また、この重合体の溶解度パラメータを計算すると18.77(MPa)^{0.5}であった。

【0060】

(実施例1)

参考例1で得られた無色透明溶液(重合体固形分100部)に、ヒンダードアミン化合物として、分子量が2000~2500のポリ[{6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル} { (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ} ヘキサメチレン { (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}] (クロロホルム5重量%溶液の光路長10mm石英セルによる400nmの光線透過率が97.0%)0.1部及び、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体の主鎖水素化物(SEPS、スチレン/イソプレン重量比=30/70、メルトフローレート約70g/分(230℃、2.16kgf))0.2部を加えて溶解させた。

【0061】

この溶液を金属ファイバー製フィルター(孔径0.5μm、ニチダイ社製)にて濾過した。次いで濾液をゼータプラスフィルター30S(孔径0.5~1μm、キュノ社製)で濾過し、更に、金属ファイバー製フィルター(孔径0.2μm、ニチダイ社製)で濾過して異物を除去した。

【0062】

得られた濾液(重合体濃度=20%)を250℃に加熱し、圧力3MPaで円筒型濃縮乾燥機(日立製作所製)に連続的に供給した。濃縮乾燥機内の圧力が60kPa、乾燥器内の重合体溶液の温度が260℃になるように調節して濃縮した。次いで濃縮された溶液

を260℃に保ったまま、更に同型の濃縮乾燥機に圧力1.5MPaで供給した。二段目の濃縮乾燥機内の圧力を1.5kPa、重合体の温度を270℃になるように調節して、溶媒を除去した。溶媒が除去された重合体は、融解状態で濃縮乾燥機から連続的に導出され、クラス100のクリーンルーム内で押出成形し、水で冷やし、ペレタイザー（OSP-2、長田製作所製）でカッティングしてペレットを得た。

【0063】

このペレットをクロロベンゼンに溶解させ、ガスクロマトグラフ（日立製作所社製、G-3000：検出限界10ppm）により分析したところ、揮発成分含有量は150ppmであった。また、ペレットをテトラヒドロフランに溶かし、それをゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定して、標準ポリスチレンの分子量と対比して分子量を決定し、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）を求めた。 M_w は85,000、重量平均分子量（ M_w ）／数平均分子量（ M_n ）は1.18であった。更に、水素化率はほぼ100%（水素化されていない芳香族ビニル単量体単位と水素化された芳香族ビニル単量体単位との合計量に対する、水素化されていない芳香族ビニル単量体単位の量が0.01モル%以下、水素化されていない共役ジエン単量体単位と水素化された共役ジエン単量体単位との合計に対する、水素化されていない共役ジエン単量体単位の量が0モル%）、ガラス転移温度（ T_g ）は125℃であった。孔径0.2 μ mのフィルターで濾過精製したテトラリンに、このペレットを溶解させて1.5%溶液を得、光散乱式微粒子検出器（リオン社製、KS-58）を用いて、該溶液中の粒径0.5 μ m以上の異物個数を測定した。異物個数は 2.1×10^3 個/gであった。

【0064】

前記ペレットを用いて2軸押出機（東芝機械TEM35B、バレル温度200℃）にて離型剤として、12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド（溶解度パラメータ：19.85（MPa）^{0.5}、5%重量減少温度：356℃）1.0部を混練配合した。

【0065】

（離型性評価）

前記離型剤を配合したペレットを、射出成形機（Sodick製TUPARL TR100EH）を用いて、レンズ状成形体（直径3.5mm、 $R=2.2$ mm）を成形した。成形条件は、樹脂温度270℃、金型温度120℃、サイクルタイム1分とした。1ショットでの樹脂使用量は25gであった。

張り付きがおきるショット数を記録した。600回で試験を終了した。ショット数が多いほど離型性が良いことを示す。

【0066】

（透過率評価）

また、同様の条件で成形した65×65×3mmの成形体の波長400nm、光路長3mmの光線透過率を測定した。

（無色透明性評価）

また、透過率評価に用いた成形体を側面から見て65mm長手方向の色調を目視で観察した。

（耐レーザー性評価）

更に、前記成形体を60℃の部屋に静置し、レーザーダイオード（ネオアーク社製、「TC4030S-F405ASU」）を用いて40.5±10nm、200mW/cm²の青色レーザー光を240時間照射した。レーザー照射後の成形体を、側面から強い光を照射して、目視にて観察した。

離型性・透過率・無色透明性・耐レーザー性の評価結果を表1に示す。

【0067】

（実施例2）

離型剤の添加量を0.5重量部にした以外は、実施例1と同様にして成形体を得、離型性・透過率・無色透明性・耐レーザー性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0068】

(実施例 3)

離型剤をペンタエリスリトールジステアレート (溶解度パラメータ: 19.95 (MPa)^{0.5}、5%重量減少温度: 318℃) 0.5重量部にした以外は実施例 1 と同様にして成形体を得、離型性・透過率・無色透明性・耐レーザー性の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0069】

(実施例 4)

離型剤をグリセリントリスステアレート (溶解度パラメータ: 18.57 (MPa)^{0.5}、5%重量減少温度: 365℃) 0.5重量部にした以外は、実施例 1 と同様にして成形体を得、離型性・透過率・無色透明性・耐レーザー性の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0070】

(実施例 5)

離型剤をエチレンビスステアリン酸アמיד (溶解度パラメータ: 19.89 (MPa)^{0.5}、5%重量減少温度: 324℃) 0.5重量部にした以外は実施例 1 と同様にして成形体を得、離型性・透過率・無色透明性・耐レーザー性の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0071】

(実施例 6)

離型剤の配合量を 0.25重量部にした以外は実施例 6 と同様にして成形体を得、離型性・透過率・無色透明性・耐レーザー性の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0072】

(実施例 7)

離型剤をヘキサメチレンビスベヘン酸アミド (溶解度パラメータ: 19.46 (MPa)^{0.5}、5%重量減少温度: 361℃) 0.25重量部にした以外は実施例 1 と同様にして成形体を得、離型性・透過率・無色透明性・耐レーザー性の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0073】

(参考例 2: ノルボルネン系ポリマーの合成)

窒素置換下に、エチルテトラシクロドデセン (以下、ETCD と略す) 20重量部にシクロヘキサン 200重量部、1-ヘキセン 2重量部、トリエチルアルミニウム濃度 15重量%のトルエン溶液 15重量部、及びトリエチルアミン 5重量部を加え、20℃に保ち、攪拌しながら、ETCD 80重量部及び四塩化チタンの濃度 20重量%のトルエン溶液 9重量部を 60分間にわたり、連続的に加えた。その後、1時間反応させ、エチルアルコール 5重量部及び水 2重量部を加えて反応を停止させた。

【0074】

反応溶液を 40℃に加熱して触媒を加水分解した後、硫酸カルシウム 3重量部及びシクロヘキサン 60重量部を加え、過剰の水を除去した。析出した金属を含む沈殿物を濾過して除去し、ETCD 開環重合体を含む透明なポリマー溶液 371重量部を得た。

【0075】

得られたポリマー溶液 750重量部に、Ni-ケイソウ土触媒 (日揮化学製 N113) 15重量部を添加し、耐圧反応容器に入れ、水素を導入して圧力 50 kg/cm²、温度 200℃で 3時間水素添加反応を行った。反応終了後、シクロヘキサン 700重量部を加えて希釈し、濾過により触媒を除去し ETCD 開環重合体水素添加物シクロヘキサン溶液 1350重量部を得た。

【0076】

得られた ETCD 開環重合体水素添加物シクロヘキサン溶液 800重量部を、活性アルミナ (水澤化学製ネオビート D) 4.5重量部を充填した内径 10 cm、長さ 100 cm のカラムに滞留時間 100 秒になるように通過させて、24時間循環させ無色透明の重合体溶液を得た。この ETCD 開環重合体水素添加物の溶解度パラメータを計算すると 18

・ 77 (MPa)^{0.5} であった。

【0077】

(実施例 8)

参考例 2 で得られた無色透明溶液 (重合体固形分 100 部) に、ヒンダードアミン化合物として、分子量が 2000 ~ 2500 のポリ [{6- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}] (クロロホルム 5 重量% 溶液の光路長 10 mm 石英セルによる波長 400 nm の光線透過率が 97.0%) 0.1 部及び、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の主鎖水素化物 (SEBS、スチレン/イソプレン重量比 = 40/60、メルトフローレート約 0.8 g/分 (230℃、2.16 kgf)) 0.1 部を加えて溶解させ、得られた溶液 (重合体濃度 = 20%) を 260℃ に加熱し、圧力 3 MPa で円筒型濃縮乾燥機 (日立製作所製) に連続的に供給した。濃縮乾燥機内の圧力が 60 kPa、乾燥器内の重合体溶液の温度が 270℃ になるように調節して濃縮した。次いで濃縮された溶液を 270℃ に保ったまま、更に同型の濃縮乾燥機に圧力 1.5 MPa で供給した。二段目の濃縮乾燥機内の圧力は 1.5 kPa、重合体の温度は 280℃ になるように調節して、溶媒を除去した。溶媒が除去された重合体は、融解状態で濃縮乾燥機から連続的に導出され、クラス 100 のクリーンルーム内で押出成形し、水で冷やし、ペレタイザー (OSP-2、長田製作所製) でカッティングしてペレットを得た。

【0078】

この ETC D 開環重合体水素添加物の 85℃ のデカリン中で測定した極限粘度 [η] は 0.4 dl/g、トルエンを溶媒とした GPC でポリスチレン換算で測定される M_w/M_n の比は 2.1、プロトン NMR 法により水素添加反応の前後で比較して水素添加率は 99.8% 以上、DSC により測定した Tg は 140℃ であった。

【0079】

得られたペレットに、実施例 1 と同様の方法で、2 軸押出機 (東芝機械 TEM35B、バレル温度 220℃) にて、離型剤としてエチレンビスステアリン酸アマイド (溶解度パラメータ: 19.89 (MPa)^{0.5}、5% 重量減少温度: 324℃) 0.25 部を混練配合した。

又、射出成形条件を樹脂温度 270℃、金型温度 130℃ とした以外、実施例 1 と同様にして成形体を得、離型性・透過率・無色透明性・耐レーザー性の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0080】

(比較例 1)

ヒンダードアミン化合物を、分子量約 2500 のポリ [{6- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}] (クロロホルム 5 重量% 溶液の光路長 10 mm 石英セルによる波長 400 nm の光線透過率が 89.0%) に、離型剤をパラフィンワックス (日本精製製 LUVAX-1211; 溶解度パラメータ: 17.85 (MPa)^{0.5}、5% 重量減少温度: 357℃) にした以外は実施例 1 と同様にして成形体を得、離型性・透過率・無色透明性・耐レーザー性の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0081】

(比較例 2)

離型剤をベヘニン酸ベヘニル (日本油脂ユニスター M2222SL; 溶解度パラメータ: 18.50 (MPa)^{0.5}、5% 重量減少温度: 298℃) にした以外は実施例 1 と同様にして成形体を得、離型性・透過率・無色透明性・耐レーザー性の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0082】

(比較例 3)

離型剤をトリエチレングリコール（溶解度パラメータ：28.31 (MPa)^{0.5}、5%重量減少温度：240℃以下）にした以外は実施例1と同様にして成形体を得、離型性・透過率・無色透明性・耐レーザー性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0083】

【表1】

	ポリマー	s1-s2	透過率	無色透明性	離型性	耐レーザー性 (白濁の有無)
実施例1	参考例1	2.09	90%	無色透明	372	なし
実施例2		2.09	90%	無色透明	230	なし
実施例3		2.19	90%	無色透明	450	なし
実施例4		0.81	90%	無色透明	210	なし
実施例5		2.13	90%	無色透明	600	なし
実施例6		2.13	90%	無色透明	600	なし
実施例7		1.70	90%	無色透明	600	なし
実施例8	参考例2	1.12	89%	無色透明	600	微かに白濁
比較例1	参考例1	0.09	87%	やや黄色	124	白濁
比較例2		0.74	90%	無色透明	150	なし
比較例3		10.54	80%	黄色	600	白濁

【0084】

表1から以下のことがわかる。

脂環構造含有重合体とヒンダードアミン化合物と離型剤とを含有し、離型剤の溶解度パラメータ (s1) と脂環構造含有重合体の溶解度パラメータ (s2) が、 $10 \geq |s1 -$

$s_2 \geq 0.8 [(\text{MPa})^{0.5}]$ の関係にある樹脂組成物（実施例 1～8）は、成形の際の離型性、成型体の無色透明性に優れており、更に耐レーザー性に優れている。

それに対して、離型剤の溶解度パラメータ（ s_1 ）と脂環構造含有重合体の溶解度パラメータ（ s_2 ）が、 $|s_1 - s_2| < 0.8 [(\text{MPa})^{0.5}]$ の関係にある樹脂組成物（比較例 1 及び 2）は、離型性、無色透明性、耐レーザー性に劣る。

脂環構造含有重合体とヒンダードアミン化合物と離型剤とを含有し、離型剤の溶解度パラメータ（ s_1 ）と脂環構造含有重合体の溶解度パラメータ（ s_2 ）が、 $10 < |s_1 - s_2| [(\text{MPa})^{0.5}]$ の関係にある樹脂組成物（比較例 3）は、無色透明性、耐レーザー性に劣る。

【産業上の利用可能性】

【0085】

本発明の樹脂組成物は、各種成形体に用いられる。例えば回折格子；ピックアップ対物レンズ、コリメータレンズ、カメラ用撮像レンズ、望遠鏡レンズ、レーザービーム用 $f\theta$ レンズなどのレンズ類；光学式ビデオディスク、オーディオディスク、文書ファイルディスク、メモリディスクなどの光ディスク類；OHP フィルム等の光学フィルムなどの光学材料；フォトインタラプター、フォトカプラー、LED ランプ等の光半導体封止材；IC カードなどの IC メモリーの封止材；液晶表示装置用の位相差板；光拡散板；導光板；偏光板保護膜；集光シート；などとして使用できる。特にピックアップレンズやレーザービーム用 $f\theta$ レンズなどのレンズ類；光学ビデオディスク、メモリディスクなどの光ディスク類；のような青色レーザーを用いる装置に使用される透明な成形体を形成するのに好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 レンズ、回折格子、プリズムなどの光学材料として、特に青色レーザーを使用する分野において好適に用いることができる、離型性、無色透明性、及び耐レーザー性の優れた樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 脂環構造含有重合体とヒンダードアミン化合物と離型剤とを含有し、離型剤の溶解度パラメータ（s 1）と脂環構造含有重合体の溶解度パラメータ（s 2）が、
 $1.0 \geq |s 1 - s 2| \geq 0.8 \text{ [(MPa)}^{0.5} \text{]}$ の関係にある樹脂組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 2 4 9 0 5
受付番号	5 0 4 0 0 1 6 2 2 7 4
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 2 月 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 1月30日

特願 2 0 0 4 - 0 2 4 9 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ゼオン株式会社